

УДК 630.432

В. В. Богданова, доктор химических наук, заведующая лабораторией (НИИ ФХП БГУ);
О. И. Кобец, кандидат химических наук, старший научный сотрудник (НИИ ФХП БГУ);
В. В. Усеня, доктор сельскохозяйственных наук, заместитель директора
(Институт леса НАН Беларуси); **Н. В. Гордей**, кандидат сельскохозяйственных наук,
старший научный сотрудник (Институт леса НАН Беларуси);
С. Л. Матюха, начальник (НПЦ ГОУ МЧС Республики Беларусь)

РАЗРАБОТКА И ОГНЕЗАЩИТНО-ОГНЕТУШАЩАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ НОВОГО УНИФИЦИРОВАННОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БОРЬБЫ С ПОЖАРАМИ В ЛЕСНОМ КОМПЛЕКСЕ

Получены новые экономичные атмосферостойкие химические составы с заданными свойствами, обладающие огнезащитным и огнетушащим эффектом по отношению к лесным горючим материалам и торфу. Исследованы огнезащитно-огнетушащие, физико-химические и термические свойства полученных продуктов. Показано, что при термоллизе огнезащищенных опилок и торфа происходит изменение тепло- и массообмена как за счет образования поверхностных вспененных структур и экранирующих расплавов, теплопоглощающей способности, коксообразующих свойств огнетушащих составов (ОТС), так и за счет выделения в газовую фазу летучих продуктов их терморазложения, способных ингибировать активные центры пламени. Проведены натурные испытания огнезащитной и огнетушащей эффективности разрабатываемого ОТС в условиях леса и на горящем торфянике.

New low cost weatherproof flame retardant chemicals (FRC) were synthesized. Fire-resistant, fire-extinguish, physico-chemical and thermal properties of the resulting products were studied. It is shown that thermal decomposition of treated with the fire-retardant sawdust and peat was accompanied by a change in heat and mass transfer. It was caused by generation of surface foam structures and insulating melts of fire-retardant additives. Simultaneously the heat-absorbing, coke-forming as well as a flame volatile inhibitors emission into the gaseous phase are took place during pyrolysis of treated with FRC wood or peat. Full-scale tests of fire-retardant and extinguishing efficiency of created FRC for forest and peat were carried out.

Введение. Лесные насаждения на территории Беларуси в силу своего возрастного, породного, структурного состава и сильного антропогенного воздействия характеризуются высоким классом природной пожарной опасности и горимостью. К настоящему времени в лесном фонде страны 67,3% лесов отнесены к наиболее пожароопасным (I–III) классам природной пожарной опасности. Современный уровень охраны лесов от пожаров и проводимый комплекс мероприятий по их противопожарному обустройству не позволяют в полной мере обеспечить экологическую целостность лесных фитоценозов, сохранить их природоохранные и средообразующие функции. На протяжении 2000–2013 гг. в лесном фонде было отмечено свыше 17 тыс. пожаров на общей площади более 32 тыс. га. Следствием лесных пожаров являются значительный материальный ущерб, ухудшение качественного состава лесного фонда, снижение экологических функций лесов и их устойчивости.

Известно, что прекращение горения и тления древесины, лесных горючих материалов (ЛГМ) и торфа возможно при одновременном воздействии антипиреновых систем на процессы тепло- и массообмена, протекающие в конденсированной и газовой фазах. Вместе с тем

информация о факторах, лимитирующих прекращение горения этих природных материалов, отсутствует. Очевидно, состав комплексного действия, способный воздействовать на ингибирование горения разных по своей природе горючих материалов, должен иметь широкий диапазон температур образования защитных расплавов, вспененных структур и поступления летучих азотсодержащих ингибиторов горения в газовую фазу, что обусловлено различными температурными интервалами разложения древесины и торфа. В то же время разрабатываемый химический состав должен быть экологически безопасен и не оказывать негативного воздействия на рост лесных фитоценозов и окружающую среду.

Огнезадерживающие средства на основе фосфатов двух-, трехвалентных металлов аммония, разработанные нами ранее [1], производятся и успешно применяются для превентивной огнезащитной обработки лесных горючих материалов (Метафосил) и тушения очагов горения торфа (Тофасил).

Для создания новых экономичных замедлителей горения с заданными свойствами исследованы огнезащитно-огнетушащие, физико-химические и эксплуатационные свойства

синтетических продуктов, полученных с использованием природного сырья (трепела и бентонита).

Огнезащитно-огнетушащие составы комплексного действия (ОТС) для ЛГМ, древесины и торфа получали в две стадии с использованием золь-гель технологии [1]. Огнезащитные свойства синтезированных продуктов по отношению к древесине определяли в лабораторных условиях по ГОСТ 16363–98 с дополнительной фиксацией температуры отходящих газов. Огнетушащие свойства металлофосфатных суспензий по отношению к торфу находили по трем основным параметрам (смачивающая способность торфа растворами ОТС, потеря массы огнезащищенных образцов торфа при горении и их зольность). Эффективность этих же суспензий при тушении древесины устанавливали по лабораторной методике, учитывающей пожарную нагрузку и коэффициент поверхности горения нормативных очагов. Атмосферостойкость огнезащитных средств (способность огнезащищенных образцов древесины после обработки водой сохранять свои огнезащитные свойства) проверяли по методике, заключающейся в моделировании выпадения осадков в природных условиях (до 34–40 мм за сезон) [2]. Изолирующую способность огнетушащих средств сравнивали по высоте образовавшегося вспененного слоя при их нагревании до температур 300–350°C. Микроструктуру поверхности исходной и огнезащищенной древесины исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Carl Zeiss, Германия). Калориметрические и термогравиметрические данные (ДСК, ТГ) для синтезированных продуктов и огнезащищенных ими образцов древесины и торфа сняты в интервале температур 20–350 и 20–600°C (скорость 10°C/мин в атмосфере кислород/азот) на установке Netzsch STA 449 C. Теплопоглощающие свойства исследуемых ОТС определяли как суммарную теплоту Q , Дж/г, поглощенную в процессе физико-химических превращений синтезированных продуктов в интервале температур 20–350°C.

Основная часть. В процессе синтеза ОТС варьировали природу и соотношения исходных реагентов таким образом, чтобы во время термолитиза полученных продуктов могли образовываться легкоплавкие стекла в широком интервале температур и обеспечивалось поступление в газовую фазу достаточного количества химических ингибиторов реакций горения.

В табл. 1 и 2 приведены данные по химическому составу и огнезащитно-огнетушащим свойствам продуктов синтеза. При сравнении огнезащитно-огнетушащей эффективности продуктов синтеза по отношению к древесине и торфу установлено, что наиболее высокая эффективность присуща бентонитсодержащим ОТС 5 и ОТС 6. Кроме того, обращает на себя внимание ОТС 9, полученный на основе трепела. Его эффективность при тушении торфа наиболее высокая (минимальная потеря массы, Δm), а расход состава на тушение горящего очага древесины сопоставим с этим же параметром для специализированного ОТС 1.

Из сопоставления данных по атмосферостойкости (табл. 2) следует, что в результате обработки водой огнезащитная способность всех ОТС падает, но из всех испытанных составов ее минимальные изменения наблюдаются для ОТС 1, ОТС 5 и ОТС 6. Для них сохраняется первая группа огнезащитной эффективности ($\Delta m \leq 9\%$), тогда как остальные продукты синтеза относятся ко второй группе ($\Delta m \leq 25\%$).

Исследованием микроструктуры исходной и огнезащищенной древесины методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что на сколах образцов огнезащищенной древесины как до водных обработок, так и после них древесные поры заполнены гидролизированными продуктами исследуемых ОТС. При исследовании вспенивающей способности продуктов синтеза, проявляющих различные огнезащитно-огнетушащие свойства по отношению к древесине и торфу (табл. 3), установлено, что вспенивание ОТС в области температур 20–350°C зависит от природы используемого для синтеза минерального сырья. Так, для ОТС 8 и ОТС 9 на основе трепела характерна более высокая вспенивающая способность, чем для ОТС 6 на основе бентонита.

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии этих же ОТС в исследуемом температурном интервале наблюдается серия перекрывающихся эндотермических эффектов, обусловленных протеканием на начальных стадиях их термолитиза процессов удаления воды, конденсации и разложения компонентов огнезащитно-огнетушащих композиций. Суммарное теплопоглощение синтезированных в данной работе суспензий на основе природного сырья в 1,8–2,2 раза больше по сравнению с известными ОТС 1 и ОТС 2, что свидетельствует об их способности существенно замедлять термолитиз огнезащищенных твердых горючих материалов в предпламенной зоне.

Таблица 1

Содержание основных компонентов металлофосфатных суспензий

Номер ОТС	Недефи- цитное сырье	Содержание основных компонентов ОТС, %										
		Al ₂ O ₃	ZnO	MgO	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	B ₂ O ₃	HCl	NH ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	ОТС1	1	2,4	0	0	17,3	0	0	0	3,9	0	0
2	ОТС2	1	2,4	0	0	30,3	0	0,4	0	8,9	0	0
3	Бентонит	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	2	0
4	Бентонит	0,32	0	0	0,8	15,9	7,9	0	0	8	0	2
5	Бентонит	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	2,4	0
6	Бентонит	0,32	0	0	0,8	14,9	0	0	2,6	10,1	0	2,4
7	Трепел	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	5,45	0
8	Трепел	0,17	0	0	0	8,0	5,9	0	0	2,5	0	5,5
9	Трепел	0,17	0	0,4	0	11,7	0	0	2,8	3,4	0	4,8

Примечание. Содержание SiO₂ во всех суспензиях одинаково – 1.

Таблица 2

Огнезащитные и огнетушащие свойства продуктов синтеза

Номер ОТС	Огнезащитная эффективность по отношению к древесине, ГОСТ 16363				Огнетушащая эффективность			
	Δt , %	$T_{\text{газов}}$, °C	после водной обработки		по отношению к древесине, дм ³ /м ²	по отношению к торфу		
			Δt , %	$T_{\text{газов}}$, °C		Δt , %	смачивающая способность, %/г	золь- ность, %
Вода	39,1	627	–	–	0,31	46,6	7,6	10,9
1	8,6	268	8,0	254	0,18	5,8	14,0	21,0
2	10,0	272	–	–	0,25	5,1	14,0	22,6
3	8,1	194	10,2	288	0,17	2,2	15,7	23,3
4	6,4	199	10,1	228	0,17	2,0	14,9	23,3
5	6,7	172	5,0	178	0,13	1,6	17,1	25,7
6	6,2	174	4,0	176	0,11	1,8	17,1	25,2
7	11,6	269	20,7	422	0,16	3,7	14,1	25,1
8	18,8	317	23,6	564	0,20	2,9	11,8	25,4
9	8,7	201	20,6	462	0,21	1,1	16,1	22,8

Примечание. Содержание сухих ОТС на всех образцах древесины одинаково – 7,5%.

На кривых ДСК для образцов древесных опилок и торфа, огнезащищенных исследуемыми составами различной эффективности (ОТС 1, 2, 6, 8, 9), по сравнению с исходными горючими материалами наблюдается снижение интенсивности характерных для них 1-го и 2-го экзотермических пиков. Одновременно для огнезащищенных опилок на кривых ДСК наблюдается смещение первого экзотермического пика в сторону более низких температур на 18–64°C и уменьшение почти в 1,5 раза их общей потери массы на кривой ТГ по сравнению с такими же данными для исходных опилок (табл. 3). Для огнезащищенного торфа по сравнению с исходным на кривых ДСК обнаружено смещение второго пика тепловыделения в сторону более высоких температур на 20–53°C, а также сокращение потери

массы на кривых ТГ. Эти факты свидетельствуют о карбонизирующей способности исследуемых ОТС по отношению к древесине [3] и об изменении в присутствии ОТС термического разложения основных компонентов торфа – гуминовых кислот [4].

Следовательно, полученные металлофосфатные суспензии дают удовлетворительные показатели по атмосфероустойчивости, теплопоглощению, вспениванию и карбонизирующей способности, что обеспечивает снижение тепло-, массообмена в предпламенной зоне пиролизующихся древесины и торфа и увеличение огнезащитно-огнетушащей эффективности. Максимальной огнезащитно-огнетушащей эффективностью по отношению к древесине и торфу обладает ОТС 6.

Таблица 3

Характеристика вспенивающей способности, параметры ДСК и ТГ (термогравиметрического) исследования индивидуальных ОТС и огнезащищенных ими древесины и торфа

Номер ОТС	Высота вспененного слоя ОТС, мм	ΣQ эндозффектов ДСК для ОТС, Дж/г	Температуры минимумов эндозффектов ДСК для ОТС, °С	Общая потеря массы огнезащищенных образцов (ТГ), %	
				опилок	торфа
1	2,5	168	147, 193	66,6	–
2	1,3	189	62, 139, 191	–	73,8
6	2,0	416	140, 191, 249, 277	60,1	68
8	4,1	418	153, 194, 308	67,8	74,9
9	4,0	345	129, 197, 273, 311	65,9	67

Примечание. Общая потеря массы исходных опилок – 98,8%, торфа – 88%.

Натурные испытания в условиях экспериментальной базы НПЦ ГОУ МЧС [5] показали высокую надежность применения ОТС комплексного действия при тушении очагов пожара ранга 2А: при этом израсходовано в 2 раза меньшее количество рабочего раствора ОТС по сравнению с водой при отсутствии повторного воспламенения горючего материала. При проведении испытаний ОТС в условиях лесорастительной среды [5] установлено, что унифицированный огнезащитно-огнетушащий состав обладает удовлетворительными огнезащитными свойствами в течение 20 суток при пожарной опасности в сосняке мшистом по условиям погоды, соответствующим 4 классу, и плотности вылива 7%-ного рабочего раствора 1,5–2,0 л/м². При этом суммарное количество выпавших осадков с момента нанесения состава до его испытаний составило 40,5 мм. Следовательно, ОТС может быть использован при создании огнезащитных заградительных полос и опорных полос для пуска встречного огня во время лесных пожаров. Натурные испытания огнетушащих свойств ОТС на торфянике [6] показали, что 9%-ный раствор ОТС при плотности вылива 40 л/м² имеет высокую смачивающую способность по отношению к торфу: относительная влажность торфа в очаге пожара после подачи ОТС увеличилась в 2–3 раза. При применении ОТС для тушения торфяного пожара процесс горения и тления торфа в очаге был локализован.

Заключение. Таким образом, использование в синтезе ОТС минерального сырья (бентонита, трепела), снижение концентраций дефицитных компонентов, варьирование соотношения и природы исходных реагентов позволило получить экономичные составы с удовлетворительными огнезащитно-огнетушащими свойствами по отношению одновременно и к древесине, и к торфу. Установлено, что наиболее экономичными являются ОТС, полученные на основе трепела, подвергнутого механо-химиче-

ской обработке. Проведены сопоставительные исследования физико-химических свойств ОТС различной эффективности в сравнении с соответствующими свойствами известных специализированных составов – огнезащитного для древесины (Метафосил) и огнетушащего для торфа (Тофасил). Полигонными огневыми испытаниями установлено, что составы обладают высокой огнезащитно-огнетушащей эффективностью и надежностью при борьбе с лесными и торфяными пожарами. При этом ОТС не влияет на агрохимические показатели почвы и даже улучшает условия минерального питания и рост лесных фитоценозов.

Литература

1. Богданова В. В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. статей / БГУ. Минск, 2003. Вып. 2. С. 344–375.
2. Методика определения атмосфероустойчивости огнетушащих химических составов (ОХС) для предотвращения и тушения лесных и торфяных пожаров: МИ 100050710.0098. Введ. 16.06.2011 / НИИ ФХП БГУ, ГУО КИИ МЧС Республики Беларусь. Минск, 2011. 6 с.
3. Леонович А. А. Огнезащита древесины и древесных материалов. СПб.: СПбГЛТА, 1994. 148 с.
4. Лиштван И. И. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1985. 168 с.
5. Методика определения огнезащитных и огнетушащих свойств химических составов для борьбы с лесными пожарами / Утв. М-вом лесного хоз-ва 24.12.1992 г. Гомель, 1998. 10 с.
6. Методика оценки огнетушащих свойств химических составов для борьбы с торфяными пожарами / Утв. НПЦ ПБ ГОУ МЧС Республики Беларусь 12.07.2011 г. Гомель, 2001. 6 с.

Поступила 07.02.2014